

Process for producing self-dispersing and salt-sensitive polymer

Patent Number: ☐ US5631317

Publication date: 1997-05-20

Inventor(s): TOKI IKUKO (JP); KOMATSU MASANORI (JP)

Applicant(s): LION CORP (JP)

Requested Patent: ☐ JP6172453

Application Number: US19930161795 19931206

Priority Number(s): JP19920330751 19921210

IPC Classification: C08L33/06

EC Classification: C08F220/06, A61L15/24, A61L15/62, C08L33/02, C08L33/06B2, D04H1/64A, D06M15/263

Equivalents:

Abstract

Disclosed is a process for producing a self-dispersing and salt-sensitive polymer by polymerizing the following monomers (A), (B) and (C) in a total concentration of 25 % by weight or above: (A) 35 to 65 % by weight of acrylic acid, (B) 10 to 45 % by weight of a vinyl monomer represented by the following general formula [I]: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2[\text{I}]$ wherein R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group; and R_2 represents an alkyl group having 8 to 12 carbon atoms, and (C) 20 to 45% by weight of a vinyl monomer represented by the following general formula [II]: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COOR}_4[\text{II}]$ wherein R_3 represents a hydrogen atom or a methyl group; and R_4 represents an alkyl group having 2 to 4 carbon atoms in a mixed solvent comprising 50 to 90% by weight of an organic solvent having a solubility parameter of $10 (\text{cal}/\text{cm}^3)+E, \text{fra } 1/2+EE$ or below and miscible with water and 50 to 10% by weight of water, neutralizing 2 to 15 molar % of the acrylic acid moiety of the polymer, distilling off the organic solvent while water is left, and further adding water thereto. The polymer produced by the process is soluble in tap water, but insoluble in an aqueous salt solution of a low concentration such as 0.2% aqueous salt solution. In case the polymer is used as a binder for a non-woven fabric or paper, it exhibits satisfactory strength and permeability to a body fluid when the resultant product is wet with the body fluid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JP06172453

PRODUCTION OF SELF-DISPERSIBLE AND SALT-SENSITIVE POLYMER
LION CORP**Inventor(s): ; KOMATSU MASANORI ; TOKI IKUKO****Application No. 04330751, Filed 19921210, Published 19940621**

Abstract: PURPOSE: To produce the subject polymer excellent in strength and permeability and useful, e.g. as a binder for a nonwoven fabric, etc., by polymerizing a specified ratio of acrylic acid, a vinyl monomer, etc., in a specified mixture solvent under a specified condition, neutralizing it and adding water thereto.

CONSTITUTION: In a mixture solvent composed of 50 to 90wt.% organic solvent exhibiting $\#le# 10$ (cal/cm^3)^{1/2} solubility parameter and miscible with water, e.g. acetone or THF and 10 to 50wt.% water, (A) 35 to 65wt.% acrylic acid, (B) 10 to 45wt.% vinyl monomer of formula I (R^1 is H or methyl; R^2 is a 8 to 12C alkyl), e.g. 2-ethylhexyl (meth)acrylate and (C) 20 to 45wt.% vinyl monomer of formula II (R^3 is H or methyl; R^4 is a 2 to 4C alkyl), e.g. ethyl (meth)acrylate are polymerized under a condition of $\#ge#25\text{wt.}\%$ total concentration of the components (A) to (C). After neutralization of 2 to 15mol% of the acrylic acid units in the polymer, the organic solvent is distilled off while allowing water to remain. Further, water is added thereto, thus producing the objective polymer.

Int'l Class: C08F22006; C08F00210 C08F00610 C08F00844 C08F22018

MicroPatent Reference Number: 000157447

COPYRIGHT: (C) 1994JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172453

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/06	M L R	7242-4 J		
2/10	M B C	7442-4 J		
6/10	M F R	7242-4 J		
8/44	M H V	7308-4 J		
220/18	M M B	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-330751

(22)出願日 平成4年(1992)12月10日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 小松 正典

東京都品川区中延6-3-15

(72)発明者 土岐 育子

東京都世田谷区代田5-32-11

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 自己分散性で塩感応性のポリマーの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

感応性のポリマーの製造方法。

【目的】 0.2%の塩水のような低濃度の塩水中で不溶となる塩感応性ポリマーの製造方法を提供する。

【構成】 溶解度パラメーターが $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下でかつ水と混和可能な有機溶媒50~90重量%と水10~50重量%よりなる混合溶媒中で、

(A) アクリル酸35~65重量%と

(B) 一般式〔I〕で表されるビニルモノマー10~45重量%と、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ 〔I〕

(C) 一般式〔II〕で表されるビニルモノマー20~45重量%

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOR}^4$ 〔II〕

(式中、 R^1 、 R^3 は水素またはメチル基、 R^2 はC8~12アルキル基、 R^4 はC2~4アルキル基である。)

をモノマー(A)、(B)及び(C)の合計を25重量%以上の濃度で重合させ、ポリマー中のアクリル酸部分の2~15モル%を中和した後、水を残留させつつ有機溶媒を留去し、さらに水を添加してなる自己分散性で塩

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶解度パラメーターが10 (cal/cm³)

1/2 以下でかつ水と混和可能な有機溶媒50~90重量%と水10~50重量%よりなる混合溶媒中で、

(A) アクリル酸35~65重量%と

(B) 一般式〔I〕で表されるビニルモノマー10~45重量%と、



(式中、R¹ は水素またはメチル基、R² は炭素数8~12のアルキル基である。)

(C) 一般式〔II〕で表されるビニルモノマー20~45重量%



(式中、R³ は水素またはメチル基、R⁴ は炭素数2~4のアルキル基である。)

をモノマー(A)、(B)及び(C)の合計を25重量%以上の濃度で重合させ、ポリマー中のアクリル酸部分の2~15モル%を中和した後、水を残留させつつ有機溶媒を留去し、さらに水を添加することを特徴とする自己分散性で塩感応性のポリマーの製造方法。

【請求項2】 アクリル酸部分を中和後、該共重合体に対して、0.1~1.0重量%の1価カチオンからなる中性無機塩の共存下で、水を残留させつつ有機溶媒を留去し、さらに水を添加することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 成分(B)が(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル又はこれらの混合物である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 成分(C)が(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル及び(メタ)アクリル酸n-ブチルからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項5】 有機溶媒がアセトン、テトラヒドロフラン及び1,4ジオキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項6】 アクリル酸部分を中和する中和剤が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項7】 1価カチオンからなる中性無機塩が塩化ナトリウム、塩化カリウム又はこれらの混合物である請求項1または2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フィルムが塩感応性、即ち通常の水道水には溶解あるいは分散するが1価のカチオンよりなる中性の無機塩(例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム)を0.2重量%以上含む水に対しては、不溶性となる特性を有するポリマーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリマーエマルジョンの大部分は乳化重合法によって製造されており、用いた乳化剤が乾燥後の皮膜の性能や性状を低下させるといった問題点を有することが知られている。この問題点を解決する方法として、特開昭58-136647号公報あるいは特開昭63-280702号公報には、有機溶媒中で重合した後、有機溶媒を留去し、水を添加して自己分散し得る方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、本質的に水に溶解しないポリマーの製造法であって、これらの公報の実施例中に示されているように、これらのポリマーエマルジョンから得られたフィルムは、水中に浸漬しても溶解あるいは分散することがない。

【0003】 一方、水溶性ポリマーの水溶液に電解質である無機塩を添加すると塩析によりポリマーが析出してくることも知られている。また、人間の尿などの体液には、約0.5重量(以下、%と省略する)以上の塩が含まれていることも知られている。従って、水道水には溶解あるいは分散するが、0.5%程度の塩を含む水溶液中で不溶性となるポリマーをバインダーとして用いた不織布、紙などは、体液との接触時には十分な強度を示し、水洗トイレ中では容易に分散するものになると予想され、様々な水洗性製品への応用可能性から塩感応性ポリマーの検討が行われている。このような塩感応性ポリマーのうち、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩などのアニオン性ポリマーの電解質水溶液に対する溶解性の変化は鈍く、例えば食塩水の場合、その濃度が4~5%以上にならないと不溶化しない。一方、特開昭50-52371号公報には、アルカリセルロースエーテルサルフェートが開示されているが、水道水と0.5%食塩水における溶解性の違いが不明確であり、またアルカリセルロースエーテルサルフェートは、エチルセルロースなどのセルロース誘導体をさらに硫酸化して製造するものであり、素材としての高分子の価格は比較的高価なものになってしまう。

【0004】 このような問題を解決する塩感応性ポリマーとして、水道水には溶解するが0.5%以上の食塩水には溶解しない高分子として、特開昭63-139906号公報に(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体の部分中和物が開示され、さらにこのポリマーのべたつきを改善した、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アリールもしくはシクロアルキルエステルとの共重合体の部分中和物、(メタ)アクリル酸とスチレン誘導体との共重合体の部分中和物が特開平3-174417号公報に開示されている。しかしながらこれらのポリマーを実際にバインダーとして用いた不織布や紙などは、実用上要求される体液湿潤時の強度と液浸透性の両方を満足するものでなかった。即ち、体液湿潤時の強度を充分強くしようとするとポリマーの親水性が高くなりすぎ、液の浸透性が低下する。逆に、液の浸透性を満足させようとすると該ポリマーで造ったフィル

ムなどの強度が不十分になるという問題点を有している。また、特開昭63-139906号公報あるいは特開平3-174417号公報に開示された塩感応性バインダーは、アセトンやメタノールなどの有機溶媒と水の混合溶媒に溶解した形態で使用されており、不織布や紙などのバインダーとして用いる場合、混入する有機溶媒に由来する臭気や火災などの安全性の面で実用上問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、0.2%の塩水のような低濃度の塩水中で不溶となるポリマーであって、特に不織布や紙などのバインダーとして使用する場合に、体液湿潤時の強度と液の浸透性の両方を充分満足する特性を有する塩感応性ポリマーの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の有機溶媒と水との混合溶液中で、モノマーとしてアクリル酸と特定の2種以上の(メタ)アクリル酸エステルとを特定の比率で、かつこれらのモノマーの合計量を特定濃度以上にして共重合させ、さらにアクリル酸の部分を特定の割合だけ中和し、重合時に使用した有機溶媒を留去し、水を加えて水溶媒中に生成したポリマーが存在すると上記課題を解決できるとの知見によりなされたのである。

【0007】本発明は、溶解度パラメーターが $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下でかつ水と混和可能な有機溶媒50~90重量%と水10~50重量%よりなる混合溶媒中で、

(A) アクリル酸35~65重量%と

(B) 一般式(I)で表されるビニルモノマー10~45重量%と、



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数8~12のアルキル基である。)

(C) 一般式(II)で表されるビニルモノマー20~45重量%



(式中、 R^3 は水素またはメチル基、 R^4 は炭素数2~4のアルキル基である。)

をモノマー(A)、(B)及び(C)の合計を25重量%以上の濃度で重合させ、ポリマー中のアクリル酸部分の2~15モル%を中和した後、水を残留させつつ有機溶媒を留去し、さらに水を添加することを特徴とする自己分散性で塩感応性のポリマーの製造方法を提供する。

【0008】本発明では、又、上記の方法により重合したポリマーのアクリル酸の部分の2~15モル%を中和した後、当該共重合体に対して、1.0%以下の1価カチオンからなる中性無機塩の共存下で、水を残留させつつ有機溶媒を留去し、さらに水を添加することを特徴とする自己分散性で塩感応性のポリマーの製造方法をも提供す

る。

【0009】本発明で使用する有機溶媒は、溶解度パラメーターが $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下で、かつ水と自由に混ざる有機溶媒であり、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジアセトンアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールなどが挙げられるが、溶解度パラメーターが $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を超える溶媒、例えば、メタノールやエタノールを使用した場合には、これらの有機溶媒を留去し、水を添加すると得られたポリマーが直ちに凝集を生じたり、あるいは一旦エマルジョンが生成しても、経時によりポリマーが凝集して沈降してくるため、安定な自己分散性のエマルジョンを得ることができない。また、本発明では上記特定の有機溶媒と水との混合溶媒を用いることが必要であり、この比率は、有機溶媒50~90%、好ましくは60~80%、水10~50%、好ましくは20~40%である。この溶媒の混合比率がこの範囲を逸脱すると重合反応の進行と共に生成したポリマーが析出して凝集や沈降を起こすので、好ましくない。

【0010】本発明では、モノマー(A)、(B)及び(C)の比率が、成分(A)のアクリル酸が35~65%、好ましくは45~60%、成分(B)のモノマーが10~45%、好ましくは15~30%、成分(C)のモノマーが20~45%、好ましくは25~35%となるように使用する。成分(A)のアクリル酸の含有量が65%を超えると、重合後に有機溶媒を留去し、水を添加すると沈降が生じ、自己分散性のエマルジョンが得られず、また、0.2%の塩水のような低濃度の塩水中では溶解するために、バインダーとして用いた場合に得られる不織布の体液湿潤時の強度も充分ではない。また、この含有量が35%未満の場合には、水道水中での溶解性あるいは分散性が不十分であり、バインダーとして用いた場合に得られる不織布の水道水中での分散性が低下してしまう。

【0011】成分(B)のモノマーの含有量が45%を超えると、水道水中での溶解性あるいは分散性が不十分であり、バインダーとして用いた場合、撥水性が高くなり、不織布での液浸透性が低下してしまう。また、この含有量が10%未満の場合には、0.2%の塩水のような低濃度の塩水中では溶解するため、不織布の強度が低下し、また重合後に有機溶媒を留去して、水を添加すると凝集が生じ、自己分散性のエマルジョンが得られない。

【0012】成分(C)のモノマーの含有量も45%を超えると、水道水中での溶解性あるいは分散性が不十分となり、不織布での液浸透性が低下してしまう。また、この含有量が20%未満の場合には、0.2%の塩水のような低濃度の塩水中では溶解するため、不織布の強度が低下し、これとは別に、自己分散性のエマルジョンが形成されず好ましくない。

5

【0013】成分(B)の一般式(I)で表される(メタ)アクリル酸エステルの種類としては、その2-エチルヘキシルエステルあるいはラウリルエステルの一または二種以上の混合物が好適に用いられる。成分(C)の一般式(II)で表される(メタ)アクリル酸エステルの種類としては、そのエチルエステル、イソプロピルエステルあるいはn-ブチルエステルの一または二種以上の混合物が好適に用いられる。

【0014】重合時のモノマー濃度、即ち成分(A)、(B)、(C)と溶媒の合計量に対する成分(A)、(B)、(C)の合計量の割合が25%以上でなければ、安定な自己分散性エマルジョンを得ることは出来ない。このモノマー濃度が25%未満で重合を行った場合には、有機溶媒を留去して水を添加する際に、ポリマーが凝集を生じたりあるいは一旦エマルジョンが生成しても経時によりポリマーが凝集し、沈殿を生じる。好ましいモノマー濃度は、30~50%である。

【0015】本発明において、成分(A)のアクリル酸の部分の中和率も重要であり、この中和率は2~15モル%、好ましくは4~12モル%である。中和剤は、特に限定されない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの金属水酸化物あるいはモノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミン類が用いられる。特に、好ましいのは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。アクリル酸の部分の中和率が15モル%を超えると凝集が生じるため、良好な自己分散性のエマルジョンが得られない。また、0.2%の塩水のような低濃度の塩水の中では溶解するため、不織布の強度が低下する。一方、中和率が2モル%未満の場合には、水道水中での溶解性あるいは分散性が不十分であり、不織布の水道水中での分散性が不良になる。

【0016】本発明において、重合時に使用した有機溶媒を留去し、水を添加する際に、塩化ナトリウムなどの1価カチオンからなる中性無機塩をこのポリマーに対して特定量共存させることにより、得られた自己分散型ポリマーエマルジョンの粘度が程良く低下して、取扱いの容易なエマルジョンになる。ここで、ポリマーのアクリル酸部分を中和後に添加する無機塩としては、1価のカチオンからなる中性の無機塩、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどが挙げられる。カルシウム塩やマグネシウム塩などの多価カチオンの塩を添加すると、ポリマーが凝集し、自己分散性のエマルジョンを形成しない。この添加量は、ポリマーに対して0.05~1.0%、好ましくは0.1~0.5%である。1.0%を超えると、ポリマーの凝集が生じ、良好な自己分散性のエマルジョンが得られない。添加方法は、重合時に使用した有機溶媒を留去し、水を添加する際、添加する水の中に溶解させておき、できる限り希薄な状態で添加するのが好ましい。又、ポリマーを中和する際に、このような無機塩が副成

6

する重合開始剤を用いて、重合を行ってもよい。この目的に合致する開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩、2, 2'-[2-(N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ)プロパン] 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 2塩酸塩などのアゾ系の開始剤が挙げられる。この使用量としては、中和時に生成する塩の量が、ポリマーに対して1.0%を超えない量であれば良いが、使用量が多いと得られるポリマーの分子量が低下し、バインダーとしての性能が低下したり、自己分散性エマルジョンの安定性が低下してくるで、通常は、モノマーの合計量に対して0.1~0.5モル%の範囲で使用する。また、この開始剤から発生する以外の無機塩は、中和以後の工程でイオン交換水に溶解させて随時添加することもできる。

【0017】重合温度は、用いる有機溶媒により異なるが、通常40~90℃であり、また重合時間は、約1~7時間の範囲で行われる。本発明では、重合終了後、反応溶媒中の水をできるだけ系中に留めておき、有機溶媒を主に留去する。従って、用いる有機溶媒の沸点から100℃の範囲、例えば、温度70~100℃、常圧~20mmHgの減圧で行うのがよく、溶媒中の有機溶媒の残存量が5%以下、好ましくは1%以下となったところで水を加える。添加する水の量は任意とすることができるが、ポリマー100重量部あたり系中の水の量が100~900重量部、好ましくは150~500重量部となるように添加するのがよい。このような水量が存在すると、ポリマーは水中に容易に自己分散し、エマルジョンを形成する。

【0018】このような水溶液又は水分散溶液に調製した後、例えばこれをそのまま不織布や紙などのバインダーとして使用することができるが、乾燥してバインダーを製造することもでき、又、型に流し込んで、任意の厚さのフィルムを形成することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明の製造方法により、通常の水道水には溶解あるいは分散するが、無機塩を0.2%以上を含む水に対しては、溶解しないポリマー(分子量10万~100万)をポリマー自身が自己分散したエマルジョンの形態で簡便に得ることができる。このポリマーをバインダーとして用いる場合には、取扱いが容易でかつ有機溶媒に由来する臭気や危険性もなく、得られた不織布や紙などは体液との接触時には、液の浸透性を満足した状態で十分な強度を示しかつ水洗トイレの中では、バインダーが溶解することにより、容易に分散する特徴を有する。

【0020】従って、本発明の自己分散性のポリマーエマルジョンは、水洗性の紙おむつや生理用品あるいは外

料用包帯、濡れティッシュなどのバインダーやシートとして幅広く使用することができる。次に実施例により本発明を説明する。

【0021】

【実施例】

実施例1

攪拌装置、還流冷却管および窒素導入管を取り付けた1リットルの4ツロセバラブルフラスコにアクリル酸55g、アクリル酸2-エチルヘキシル15g、アクリル酸n-ブチル30g、アセトン120g及びイオン交換水45gを入れて均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.80gをアセトン20gに溶解した開始剤溶液を加え、70℃のオイルバスで加温し重合反応を開始した。窒素を導入しながら70℃で6時間重合させた後、50℃まで放冷し、水酸化ナトリウムの48%水溶液4.46gをイオン交換水70gに溶解した溶液を滴下ロートを用いて15分間かけて滴下して中和した。この中和率は、アクリル酸に対して7モル%であった。中和終了後、還流冷却管を取り外しト字管とリービッヒ冷却管を取り付け、100℃のオイルバスで加温し、アセトンを留去した。アセトンの留去速度が遅くなってから、さらにオイルバスの温度を上げ、125℃まで加温した。内容物にアセトンの臭気なくなるまでこの留去を続けた。この操作に計3時間30分を要し、留出液の量は150gであった。アセトン留出後の残分にイオン交換水350gを添加し、オイルバスで90℃まで加温しながら攪拌し、均一混合した後さらに攪拌を続け、室温まで冷却して青白い乳光を発するポリマーエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの固形分は、17.9% (ケット法による水分測定)、粘度は500cps (BL型粘度計を使用し25℃で測定)、アセトン含有量は0.2%であり、ポリマーの重量平均分子量は33万であった。

【0022】このエマルジョン10gを取り、イオン交換水10gを加えて希釈し、水平な台の上に置いたポリエチレン板上にシリコンゴムで仕切った10cm四方の囲いを作り、この中に希釈したエマルジョン5gを流し込み、25℃、相対湿度50%の恒温恒湿室の中に3日間放置して、膜厚30~45μmのフィルムを得た。得られたフィルムについて、下記に示す方法に従って溶解性試験を行った。その結果、このポリマーフィルムは、水道水には溶解したが、0.2%食塩水には不溶であった。

【0023】溶解性試験

得られたポリマーフィルム約0.1gを取りだし、水道水あるいは0.2%の食塩水をそれぞれ100ml入れたシャーレーの中に添加した。室温下で放置して、フィルムの状態の変化を観察した。3時間経過した時点で、透明な均一溶液となった場合を溶解とし、溶液が透明とならず青白く濁ってフィルムが消失した場合を分散とし、全く

変化が認められなかったりあるいは、白化するがフィルム状のままに残存する場合を不溶と判断した。

【0024】なお、水道水としては、イオン交換水に塩化カルシウムを60mg/l、塩化ナトリウムを120mg/lの濃度となるように溶解したものを使用した。

【0025】実施例2

2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.57gをアセトン20gに溶解した開始剤溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマーを製造し、中和した(中和率7モル%対アクリル酸)。中和終了後、実施例1と同様に操作して、アセトンの留去を行った。所要時間は、3時間15分、留出液の量は148gであった。

【0026】留出操作が終了後、食塩0.20gをイオン交換水350gに溶解した溶液を添加し、均一に混ぜるまで90℃のオイルバスで加熱しながら攪拌した。均一に混合後、攪拌を続けながら室温まで冷却し、青白い乳光を発するポリマーエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの固形分は18.1%、粘度は370cps (25℃)であり、ポリマーの重量平均分子量は32万であった。

【0027】このエマルジョンについて実施例1と同様にして、フィルムを作成し溶解性試験を実施したところ、水道水には溶解し、0.2%食塩水には不溶であった。

【0028】実施例3

アセトン120g及びイオン交換水45gの代わりにアセトン140g及びイオン交換水30gを用い、かつ2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.88gをイオン交換水15gに溶解した開始剤溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてポリマーを合成し、中和及び塩の生成を行った(中和率7モル%対アクリル酸)。

【0029】中和終了後、実施例1と同様に操作し、アセトンの留去を行った。所要時間は3時間、留出液の量は151gであった。留出操作が終了後、イオン交換水350gを添加し、実施例1と同様に操作し青白い乳光を発するポリマーエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの固形分は18.1%、粘度は230cps (25℃)であり、ポリマーの重量平均分子量は27万であった。

【0030】このエマルジョンについて、実施例1と同様にして、フィルムを作成し溶解性試験を実施したところ、水道水には溶解し、0.2%食塩水には不溶であった。

【0031】実施例4

攪拌機、還流冷却管及び窒素導入管を取り付けた4ツロセバラブルフラスコにアクリル酸55g、アクリル酸2-エチルヘキシル15g、アクリル酸n-ブチル30g、テトラヒドロフラン140g及びイオン交換水30

gを入れ、均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩0.88gをイオン交換水15gに溶解した開始剤溶液を加え、80℃のオイルバスで加温し、重合反応を開始した。窒素を導入しながら、80℃で5時間重合させた後、50℃まで放冷し、水酸化ナトリウムの48重量%水溶液4.46gをイオン交換水100gに溶解した溶液を15分間で滴下し中和及び塩の生成を行った(中和率7モル%対アクリル酸)。

【0032】中和終了後、110℃のオイルバスで加温し、テトラヒドロフランの留去を開始した。オイルバスの温度を125℃まで上昇させ、3時間留去を行った後、一旦50℃まで冷却し、アスピレーターを用いて、1時間30分減圧下で留出操作を行った。留出液の総量は175gであった。次いでイオン交換水350gを添加し、実施例1と同様に操作し青白い乳光を発するポリマーエマルジョンを得た。

【0033】得られたエマルジョンの固形分は、18.8%、粘度は70cps(25℃)でありポリマーの重量平均分子量は21万であった。このエマルジョンについて、実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ水道水には分散し0.2%、食塩水には不溶であった。

【0034】比較例1

アセトンの代わりにエタノールを使用する以外は、実施例1と同様にして重合及び中和を行った。中和後、加熱により3時間(オイルバスの温度は、最終的に125℃)更に、アスピレーターを用いて、バス温50℃で1時間減圧下でエタノールを留去した。留出液は合計で167gであった。次いで、イオン交換水370gを添加し90℃のオイルバスで加温し、攪拌しながら均一に混合した。そして、攪拌しながら室温まで冷却を行ったが、ポリマーが攪拌羽根にペースト状で一塊になって付着しエマルジョンを形成させることは出来なかった。

比較例2

攪拌機、還流冷却管及び窒素導入管を取り付けた1リットルの4ッロセパラブルフラスコにアクリル酸44g、アクリル酸2-エチルヘキシル12g、アクリル酸n-ブチル24g、アセトン192gおよびイオン交換水72gを入れ均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.64gをアセトン32gに溶解した開始剤溶液を加え70℃のオイルバスで加温し、重合反応を開始した(モノマー濃度21.3%)。窒素を導入しながら70℃で6時間重合させた後50℃まで放冷し、水酸化ナトリウム48%水溶液3.56gをイオン交換水70gに溶解した溶液を15分間で滴下し中和した(中和率7モル%対アクリル酸)。中和終了後、実施例1と同様にしてアセトンの留去を行っ

た。(所要時間4時間、留出液量238g)次いで、イオン交換水250gを添加し、実施例1と同様に操作して、白色のエマルジョンを得たが、このエマルジョンは室温下で一日放置しておく、ポリマーがペースト状に凝集沈降し、層分離を生じた。

【0035】実施例5

アクリル酸50g、アクリル酸2-エチルヘキシル20g、アクリル酸n-ブチル30gを用い、開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩0.99g、中和剤として48重量%水酸化ナトリウム4.63g(中和率8モル%対アクリル酸)を用いる以外は、実施例3と同様に操作して青白い乳光を発するポリマーエマルジョンを得た。

【0036】得られたエマルジョンの固形分は18.2%、粘度は65cps(25℃)でありポリマーの重量平均分子量は20万であった。このエマルジョンについて、実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ水道水には溶解し、0.2%食塩水には不溶であった。

【0037】実施例6

アクリル酸55g、メタクリル酸2-エチルヘキシル10g、メタクリル酸エチル35gを用い、開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.83g、中和剤として48%水酸化ナトリウム5.73g(中和率9モル%対アクリル酸)を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリマーエマルジョンを得た。

【0038】得られたエマルジョンの固形分は17.7%、粘度は280cps(25℃)でありポリマーの重量平均分子量は26万であった。このエマルジョンについて、実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を行ったところ、水道水には溶解し0.2%食塩水には不溶であった。

実施例7

アクリル酸60g、アクリル酸ラウリル10g、アクリル酸エチル30gを用い、開始剤として2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン) 2塩酸塩1.14g、中和剤として48%水酸化ナトリウム6.94g(中和率10モル%対アクリル酸)を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリマーエマルジョンを得た。

【0039】得られたエマルジョンの固形分は17.2%、粘度は38cps(25℃)でありポリマーの重量平均分子量は36万であった。このエマルジョンについて、実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ、水道水には分散し、0.2%食塩水には不溶であった。

【0040】実施例8

アクリル酸45g、アクリル酸2-エチレンヘキシル20g、アクリル酸n-ブチル35gを用い、開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2塩酸

塩0.82g、中和剤として48%水酸化ナトリウム6.25g（中和率12モル%対アクリル酸）を用いる以外は、実施例3と同様にしてポリマーエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの固形分は、18.0%、粘度は105cps（25℃）であり、ポリマーの重量平均分子量は、18万であった。

【0041】このエマルジョンについて実施例1と同様にして、フィルムを作成し溶解性試験を実施したところ水道水には分散し、0.2%食塩水には不溶であった。

実施例9

アクリル酸60g、アクリル酸2-エチルヘキシル15g、アクリル酸n-ブチル25gを用い、開始剤として、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.90g、中和剤として、48%水酸化ナトリウム2.78g（中和率4モル%対アクリル酸）を用いる以外は、実施例3と同様にして、ポリマーエマルジョンを得た。

【0042】得られたエマルジョンの固形分は、18.2%、粘度は、340cp（25℃）でありポリマーの重量平均分子量は、38万であった。このエマルジョンについて実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ、水道水には溶解し、0.2%食塩水には不溶であった。

【0043】比較例3

アクリル酸70g、アクリル酸2-エチルヘキシル10g、アクリル酸n-ブチル20gを用い、開始剤として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.97g、中和剤として48%水酸化ナトリウム溶液5.67g（中和率7モル%対アクリル酸）を用いる以外は実施例3と同様に操作してエマルジョンを得ようとしたが、ポリマーは均一に溶解し、極めて高粘度の溶液となり、エマルジョンは得られなかった。そこで、さらにイオン交換水450gを添加して溶解し、固形分濃度10.1%、粘度1050cps（25℃）の水溶液を得た。ポリマーの重量平均分子量は、45万であった。

【0044】この水溶液について実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ、水道水にも、0.2%食塩水にも溶解した。

比較例4

アクリル酸40g、アクリル酸2-エチルヘキシル50g、アクリル酸n-ブチル10gを用い、開始剤として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.74g、中和剤として48%水酸化ナトリウム3.24g（中和率7モル%対アクリル酸）を用いる以外は実施例3と同様にして、固形分17.8%、粘度180cpsのポリマーエマルジョンを得た（重量平均分子量：13万）。

【0045】このエマルジョンについて、実施例1と同様にしてフィルムを作成し溶解性試験を実施したところ、水道水にも、0.2%食塩水にも不溶であった。

【0046】比較例5

アクリル酸40g、アクリル酸2-エチルヘキシル10g、アクリル酸n-ブチル50gを用い、開始剤として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.81g、中和剤として48%水酸化ナトリウム3.24g（中和率7モル%対アクリル酸）を用いる以外は、実施例3と同様にして、固形分18.0%、粘度280cpsのポリマーエマルジョンを得た（重量平均分子量17万）。

10 【0047】このエマルジョンについて実施例1と同様にして、フィルムを作成し溶解性試験を実施したところ、水道水にも、0.2%食塩水にも不溶であった。

比較例6

アクリル酸30g、アクリル酸2-エチルヘキシル25g、アクリル酸n-ブチル45gを用い、開始剤として、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.74g、中和剤として48%水酸化ナトリウム2.43g（中和率7モル%対アクリル酸）を用いる以外は実施例3と同様にして、固形分17.7%、粘度85cpsのポリマーエマルジョンを得た（重量平均分子量：10万）。

【0048】このエマルジョンについて実施例1と同様にして、フィルムを作成し溶解性試験を実施したところ、水道水にも、0.2%食塩水にも不溶であった。

【0049】比較例7

48%水酸化ナトリウム12.73g（中和率20モル%対アクリル酸）を用いる以外は実施例3と同様に操作したが、ポリマーは均一に溶解して極めて粘潤な溶液となり、エマルジョンは得られなかった。そこで、さらにイオン交換水450gを添加し、固形分10.0%、粘度1200cpsの均一溶液を得た。（重量平均分子量：28万）

この均一溶液について実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ、水道水にも、0.2%食塩水にも溶解した。

比較例8

48%水酸化ナトリウム0.64g（中和率1モル%対アクリル酸）を用いる以外は実施例3と同様に操作して、固形分18.0%、粘度130cpsのポリマーエマルジョンを得た。（重量平均分子量：25万）

このエマルジョンについて実施例1と同様にしてフィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ、水道水にも、0.2%食塩水にも不溶であった。

【0050】比較例9

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4ツロセパラブルフラスコにアクリル酸22.5g、アクリル酸2-エチルヘキシル27.5g、アセトン130g及びイオン交換水40gを入れ均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレ

ロニトリル) 0.57gをアセトン30gに溶解した開始剤溶液を加え70℃のオイルバスで加温し、重合反応を開始した。空気を導入しながら70℃で6時間重合させた後、50℃まで放冷し、48%水酸化ナトリウム水溶液1.56gをイオン交換水50gに溶解した溶液を15分間で滴下し中和した(中和率6モル%対アクリル酸)。中和終了後、実施例1と同様にして、アセトンの留去を行った。(所要時間3時間30分、留出液の量168g)

次いで、イオン交換水160gを添加し実施例1と同様に操作して、白色のエマルジョンを得たが、このエマルジョンは、室温下で一日放置しておくとし、ポリマーがベースト状に凝集、沈降し、層分離を生じた。

【0051】層分離を生じたエマルジョンにエタノール250gを添加し、固形分9.0%の均一溶液とし、この溶液を実施例1と同様にして、シリコンゴムで囲ったポリエチレン板上に流し込み、フィルムを作成し、溶解性試験を実施したところ、水道水に分散し、0.2%食塩水に不溶であった。(また、このポリマーの重量平均分子量は2.2万であった)

【0052】実施例10

基材繊維としてレーヨンを使用し、カーディングによりウェブを形成した。当該ウェブにウェーターニードリング処理を施し、乾燥させ、坪量30g/m²のウェブを得た。次いで、上記実施例あるいは比較例で得られたポリマーエマルジョンあるいは均一溶液をイオン交換水で1重量%に希釈し、スプレー法にて基材繊維に対して3重量%になる様に塗布し乾燥して、不織布を得た。

【0053】得られた不織布に対して、以下の試験を実施した。結果を表-1にまとめて示す。

<湿潤強度>不織布を5cm×15cmに裁断して試料を作成し、この試料を下記人工尿の中に1分間浸漬した後、取り出し、含水率が150%になる様にろ紙で吸水させ、含水量を調節した。この試料片を、引っ張り強度試験機(東洋ボールライン(株)製、MODEL GAC-100)を用いチャック間隔10cm、引っ張り速度100mm/分の条件で強度を測定した。

(人工尿)

NaCl : 1.0wt%, CaCl₂ : 0.1wt%, MgCl₂ : 0.07wt%, 水 : バランス

【0054】<液の浸透性>10cm×20cmに裁断したろ紙の上に5cm×15cmに裁断した不織布を置き、その上部約15cmの高さから、スポイトで人工尿を1滴滴下し、液が不織布を完全に通過するまでの時間を測定し、以下の基準で判定した。

○ : 2分以内に通過

△ : 3分以内に通過

× : 3分経過しても通過しない

<水分散性>1リットルの蓋付き円筒容器に、水道水(実施例-1に記載したもの)500mlを入れ、これに6cm×6cmに裁断した不織布を投入する。次に、この円筒容器をシェーカーにかけ100回/分の振とう数で15分間振とうした後、不織布の分散状態を以下の基準で判定した。

【0055】○ : 完全に分散

△ : ある程度の大きさに千切れるが、完全には分散していない

× : 投入した不織布がそのまま残存

【0056】

30 【表1】

表-1

サンプルNo	組成 (wt%)	中和率 (モル%)	湿潤強度 (g/5cm幅)	液の浸透性	水分散性
実施例1	AAc/ZEHA/BA=55/15/30	7	450	○	○
2	同上	同上	470	○	○
3	同上	同上	440	○	○
4	同上	同上	410	○	○
5	AAc/ZEHA/BA=50/20/30	8	530	○	○
6	AAc/ZEHA/BA=55/10/35	9	550	○	○
7	AAc/LA/EA=60/10/30	10	630	○	○
8	AAc/ZEHA/BA=45/20/35	12	610	○	○
9	AAc/ZEHA/BA=60/15/25	4	420	○	○
比較例3	AAc/ZEHA/BA=70/10/20	7	300	○	○
4	AAc/ZEHA/BA=40/50/10	7	670	×	×
5	AAc/ZEHA/BA=40/10/50	7	640	△	×
6	AAc/ZEHA/BA=30/25/45	7	600	×	×
7	AAc/ZEHA/BA=55/15/30	20	290	○	○
8	同上	1	570	△	×

(9)

特開平6-172453

15					16	
9	AAc/2EMA=45/55	6	420	×	△	
AAc : アクリル酸 -エチルヘキシル		2EMA : アクリル酸 2		BMA : メタクリル酸 n-ブチル		LA : アクリル酸ラウリ
BA : アクリル酸 n-ブチル 2-エチルヘキシル		2ERMA : メタクリル酸		EA : アクリル酸エチル		